

10501078

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Juli 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/059977 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 18/10, 18/32, 18/48**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14295

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Dezember 2002 (16.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
02001289.4 18. Januar 2002 (18.01.2002) EP

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIKA SCHWEIZ AG [CH/CH]; Tüffenwies 16 - 22, CH-8064 Zürich (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BURCKHARDT, Urs [CH/CH]; Allenmoosstrasse 66, CH-8057 Zürich (CH). STADELMANN, Ursula [CH/CH]; Schürliweg 8, CH-8046 Zürich (CH).

(74) Anwalt: ISLER, Jörg; c/o Sika Schweiz AG, Tüffenwies 16, CH-8048 Zürich (CH).

(54) Title: POLYURETHANE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to compositions comprising at least one polyurethane prepolymer A with isocyanate terminal groups and at least one polyalidimine B. The polyurethane prepolymer A is produced from at least one polyol A1, optionally at least one polyol A2, in addition to polyisocyanates. The polyol A1 is a linear polyoxyalkylene polyol and has a degree of unsaturation of <0.04 mEq/g and the polyol A2 is present in a quantity of between 0 and 30 wt. %, preferably between 0 and 20 wt. % and in particular between 0 and 10 wt. %, in relation to the total quantity of A1+A2. In addition to the aforementioned components, a composition according to a preferred embodiment can also contain one or more of the following components: plasticizers, solvents, fillers, pigments, catalysts, rheology modifiers such as e.g. thickeners, coupling agents, dehydrators, antioxidants, light-protection agents and other conventional additives in the polyurethane industry.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Polyurethanprepolymer A mit Isocyanatendgruppen und mindestens ein Polyalidimin B umfassen, wobei das Polyurethanprepolymer A aus mindestens einem Polyol A1 und gegebenenfalls mindestens einem Polyol A2 sowie Polyisocyanaten hergestellt wird. Das Polyol A1 ist ein lineares Polyoxyalkylenpolyol und weist einen Ungesättigtheitsgrad von <0.04 mEq/g auf, während das Polyol A2 in einer Menge von 0 - 30 Gewichts-%, vorzugsweise 0 - 20 Gewichts-%, insbesondere 0 - 10 Gewichts-% vorliegt, bezogen auf die Totalmenge von A1+A2. Zusätzlich zu den genannten Komponenten kann eine Zusammensetzung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform noch eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthalten: Weichmacher, Lösungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Katalysatoren, Rheologie-Modifizierer wie beispielsweise Verdickungsmittel, Haftvermittler, Trocknungsmittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel und andere, in der Polyurethanindustrie übliche Additive.

**WO 03/059977 A1**

5

## POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG

### Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend spezielle  
10 hochmolekulare Polyurethanprepolymere, hergestellt ausgehend von  
speziellen vorwiegend linearen langkettigen Polyoxyalkylenpolyolen mit  
niedrigem Ungesättigtheitsgrad und Polyaldiminen.

### Stand der Technik

15 Polyurethane werden eingesetzt unter anderem als einkomponentige, feuchtigkeitshärtende, elastische Dichtstoffe, Klebstoffe und Beschichtungen. Ueblicherweise enthalten sie ein Polyurethanprepolymer, hergestellt aus Polyolen und Polyisocyanaten im stöchiometrischen Ueberschuss, welches anschliessend mit weiteren Komponenten vermischt und bis zum Gebrauch  
20 unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt wird. Diese an sich bekannten Systeme weisen einige Nachteile auf. Bei der Reaktion der Isocyanatgruppen durch die Reaktion mit Wasser, zum Beispiel aus der Luft (Luftfeuchtigkeit) entsteht eine bestimmte Menge CO<sub>2</sub>-Gas, abhängig vom Isocyanatgehalt der Mischung. Je nach Formulierung und Applikationsbedingungen kann das  
25 gebildete CO<sub>2</sub>-Gas zu Blasen im ausgehärteten Produkt führen. Diese unerwünschte Bildung von Blasen wird durch eine Reihe von Faktoren begünstigt, nämlich einen hohen Gehalt an Isocyanatgruppen in der Zusammensetzung, eine relativ niedrige Viskosität, eine schnelle Aushärtungsgeschwindigkeit sowie einen porösen Untergrund. Ein weiterer  
30 Nachteil ist die relativ enge Limitierung der mechanischen Festigkeiten, welche mit solchen einkomponentigen Zusammensetzungen nach ihrer Aushärtung erreicht werden. Einerseits sind die mechanischen Festigkeiten limitiert, welche sich mit einem bestimmten Prepolymer an sich erreichen lassen. Für eine

deutliche Veränderung der mechanische Werte nach oben oder nach unten muss jeweils ein eigenes, speziell für diese gewünschten mechanischen Eigenschaften formuliertes Prepolymer eingesetzt werden. Andererseits ergibt sich bei der Formulierung von Zusammensetzungen mit möglichst hohen

5 Festigkeiten eine zusätzliche Limitierung aufgrund der Blasenproblematik und hohen Viskositäten. Die zur Erreichung hoher Festigkeiten erforderlichen Prepolymere weisen entweder aufgrund hoher Funktionalität (deutlich höher als 2) oder durch Vorverkettung kürzerkettiger Diole mittels Diisocyanaten zu längerkettigen (und den dadurch hohen Konzentrationen an Urethan-Gruppen)

10 sehr hohe Viskositäten auf, was ihre Verarbeitung stark erschwert, oder sie enthalten hohe Anteile an freien Isocyanatgruppen, wodurch sie bei der Aushärtung sehr stark zur Bildung von Blasen neigen, oder eine Kombination von beidem. Sehr hohe Zugfestigkeiten, beispielsweise im Bereich von 10 MPa und mehr, sind mit einkomponentigen feuchtigkeitshärtenden Polyurethanen

15 mit dem heutigen Stand der Technik deshalb kaum praxistauglich zu erreichen.

Ein weiterer Nachteil besteht bei der Anwendung von Polyurethanen als weichelastische Baudichtstoffe, welche für das Abdichten von Fugen im Baugewerbe eingesetzt werden. Ein solcher Dichtstoff muss einerseits einen sehr niedrigen Elastizitätsmodul aufweisen, und gleichzeitig eine hohe

20 Dehnung und ein gutes Rückstellvermögen haben. Solche Produkte weisen nach dem Stand der Technik normalerweise eine recht klebrige Oberfläche auf, welche zu unschönen Verschmutzungen neigt.

Als Alternative gibt es zweikomponentige Systeme, welche aber den bekannten Nachteil des Mischvorgangs aufweisen, welcher sowohl einen

25 Mehraufwand für den Anwender bedeutet als auch eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle bei der Anwendung des Produktes darstellt.

Als Polyole für die Herstellung von Polyurethanprepolymeren für sehr flexible Zusammensetzungen werden üblicherweise Polyoxyalkylenpolyole verwendet, hauptsächlich Polypropylenglykole. Ueblicherweise werden diese

30 durch Basen-Katalyse hergestellt. Aus dem basen-katalysierten Polymerisationsprozess resultieren jedoch Polyole mit einem relativ hohen Anteil an einfach-hydroxyfunktionellen Molekülen, sogenannten Monolen, die am einen Kettenende eine Doppelbindung tragen. Mit steigendem

Molekulargewicht des Polyols nimmt der Monol-Gehalt und somit der Ungesättigtheitsgrad stark zu. Bei der Verwendung linearer Polyole führt eine niedrige OH-Funktionalität (d.h. deutlich unter dem Idealwert 2), also ein hoher Ungesättigtheitsgrad, zu schlechten mechanischen Eigenschaften im 5 ausgehärteten Zustand. Ausgehend von Polyolen, welche durch Basen-Katalyse hergestellt wurden, ist deshalb das Erreichen von hohen Molekulargewichten in Polyurethanprepolymeren nur durch das Zusammenhängen von relativ kurzketigen Diolen mittels Polyisocyanaten möglich, was zu Prepolymeren mit unerwünscht hohen Viskositäten führt.

10 Spezielle Polyoxyalkylenpolyole mit einem hohen Molekulargewicht und einem sehr niedrigen Grad an Ungesättigkeit, hergestellt mit Hilfe sogenannter Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren, kurz DMC-Katalysatoren genannt, wurden in den 60er Jahren entwickelt und beschrieben bei US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,427,335, US 3,829,505 und 15 US 3,941,849. Diese Polyole weisen einen sehr niedrigen Ungesättigtheitsgrad auf, sowie eine OH-Funktionalität von nur wenig unterhalb von 2.

Seither wurde die Technologie der DMC-Katalyse laufend verbessert und entsprechende Produkte kommerzialisiert. Die Patentschriften WO99 / 29752, US 5,849,944 und US 6,036,879 beispielsweise beschreiben 20 Anwendungen solcher Polyole als zweikomponentige Giess-Elastomere.

Durch die Verwendung dieser speziellen Polyole in einkomponentigen, feuchtigkeitshärtenden elastischen Dicht- und Klebstoffen ist es zwar möglich, hochmolekulare Polyurethanprepolymere mit einer niedrigen Viskosität herzustellen. Es bestehen aber andere Schwierigkeiten, welche bis jetzt nicht 25 befriedigend gelöst werden konnten. So sind hochmolekulare Prepolymere, aufgebaut auf den erwähnten hochmolekularen Polyolen, zwar niedrig in der Viskosität im Vergleich zu entsprechenden hochmolekularen Prepolymeren, in welchen kürzerkettige Polyole mit Diisocyanaten zu längeren Ketten zusammengehängt wurden; sie sind jedoch auch wesentlich hydrophober 30 aufgrund der niedrigeren Konzentration an Urethangruppen. Dies führt dazu, dass diese hydrophoberen Prepolymere mit Feuchtigkeit deutlich langsamer aushärten, da das Wasser nur in geringer Menge zur Verfügung steht, und dass andererseits die Anfälligkeit auf Blasenbildung durch das bei der

Aushärtung mit Feuchtigkeit abgespaltene CO<sub>2</sub>-Gas höher ist, da dieses vom hydrophoberen Polymer deutlich schlechter gelöst wird. Ein für industrielle Anwendungen geeigneter Klebstoff muss aber schnell aushärten, und zwar bei meist nur geringer freier, zur Aufnahme des benötigten Wassers aus der Luft

5 verfügbaren Oberfläche. Zur Erreichung der oft geforderten hohen mechanischen Festigkeiten ist ausserdem ein hoher Gehalt an Isocyanat erforderlich. Dadurch entsteht bei der Aushärtung relativ viel CO<sub>2</sub>, was, wie bereits beschrieben, zu dem Problem der Blasenbildung bei der Aushärtung führt.

10 US 5,124,425 beschreibt die Anwendung solcher Polyole, hergestellt mittels DMC-Katalyse, unter anderem als einkomponentige feuchtigkeits-härtende oder zweikomponentige Polyurethane. In den Beispielen werden Zugfestigkeiten bis 1.7 MPa erreicht. Deutlich höhere Festigkeiten lassen sich auf dem beschriebenen Weg nicht erreichen, da die Problematik der

15 Blasenbildung bei höheren Gehalten an Isocyanatgruppen nicht gelöst ist.

Um die Bildung von Blasen in einkomponentigen Polyurethan-Dicht- und -Klebstoffen zu vermeiden, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Einerseits können ein Teil oder alle Isocyanatendgruppen des Prepolymers zu Alkoxyilan-Endgruppen umgesetzt werden, indem diese mit beispielsweise

20 einem Aminoalkyl-Alkoxyilan umgesetzt werden. Dabei entsteht ein Alkoxyilan-endständiges Prepolymer, welches ebenfalls durch Kontakt mit Feuchtigkeit via Hydrolyse der Alkoxyilangruppen und anschliessende Kondensation der Silanolgruppen zu Siloxangruppierungen aushärtet. Bei diesem Aushärtungsmechanismus entsteht kein CO<sub>2</sub>, und es bilden sich

25 dementsprechend auch weniger oder keine Blasen. Die Vernetzung über Alkoxyilangruppen führt jedoch zu Produkten mit geringer Bruchdehnung und niedrigen Festigkeiten. EP 1 093 482 beschreibt Polyurethane auf der Basis von Polyolen mit hohem Molekulargewicht, enger Molgewichtsverteilung und einer OH-Funktionalität nahe bei 2. Zur Vermeidung von Blasen können die

30 Isocyanat-Endgruppen des Prepolymers ganz oder teilweise mit Organosilanen wie beispielsweise Aminoalkyl-Alkoxyilanen umgesetzt sein. Wie bereits erwähnt, lassen sich auf diese Weise keine Polyurethane mit hohen Dehnungen und Festigkeiten formulieren. Dementsprechend weist das einzige

Beispiel dieser Patentschrift, ein System, welches vorwiegend über Alkoxysilane aushärtet, eine Zugfestigkeit von nur 0.49 MPa bei einer Bruchdehnung von 276% auf.

Polyaldimine sind in der Polyurethancchemie bekannte Verbindungen, 5 beschrieben beispielsweise bei US 3,420,800 und US 3,567,692. Aus isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanprepolymeren und Polyaldiminen lassen sich einkomponentige Produkte formulieren. Bei Kontakt mit Feuchtigkeit hydrolysieren die Polyaldimine zu den entsprechenden Aldehyden und Polyaminen, worauf letztere mit den Isocyanatgruppen des Prepolymers 10 reagieren und dieses damit ohne Freisetzung von CO<sub>2</sub> aushärten. Solche Systeme wurden beispielsweise beschrieben bei US 3,932,357, US 4,009,307, US 4,720,535, US 4,853,454, US 5,087,661 und EP 985 693.

### Darstellung der Erfindung

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, welche ausgehend von nur einem oder wenigen hochmolekularen Polyurethanprepolymeren eine grosse Bandbreite von mechanischen Festigkeiten abdecken, und welche gegenüber dem Stand der Technik zusätzliche Vorteile aufweisen. So sind einerseits Produkte erwünscht, 20 die bei tiefem Elastizitätsmodul, hoher Dehnung und gutem Rückstellvermögen eine sehr trockene Oberfläche aufweisen und sich damit eignen als Baudichtstoffe für das Abdichten von Fugen; andererseits besteht ein Bedarf nach hochflexiblen Produkten, die schnell und blasenfrei aushärten, hohe bis sehr hohe mechanische Festigkeiten aufweisen und sich damit eignen als 25 Klebstoffe für industrielle Anwendungen aller Art. Diese Zusammensetzungen sollen gleichzeitig eine sehr niedrige Verarbeitungsviskosität aufweisen, damit sich Produkte formulieren lassen, welche sich mit relativ wenig Kraftaufwand applizieren lassen, bei der Applikation einen kurzen Fadenabriß aufweisen (dadurch wird die Umgebung beim Absetzen und Wegziehen der 30 Applikationsspitze nicht mit dem Produkt verschmutzt), und keinen oder nur einen geringen Gehalt an Lösungsmitteln und Weichmachern aufweisen, was vorteilhaft ist sowohl für die Haftungseigenschaften des Produktes, als auch unter oekologischen Gesichtspunkten, da sowohl die Lösungsmittel (VOC =

volatile organic compounds) als auch die Weichmacher, meist Phthalatverbindungen, für die Umwelt nicht unproblematisch sind. Zudem neigen allfällig vorhandene Weichmacher dazu, bei Applikationen auf porösen Untergründen wie Natursteinen und beim Ueberstreichen mit Anstrichen aus 5 der Zusammensetzung zu migrieren. Dadurch können beispielsweise neben einer Fuge unschöne Verfärbungen des Untergrundes auftreten, oder ein Anstrich wird weich und klebrig.

Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass eine Lösung dieser Probleme durch die Kombination von speziellen, linearen hochmolekularen 10 Polyurethanprepolymeren A, hergestellt ausgehend von speziellen, vorwiegend langkettigen Polyoxyalkylenpolyolen mit einem niedrigen Ungesättigtheitsgrad mit Polyaldiminen B möglich ist.

Mit der hier beschriebenen Kombination aus speziellem, 15 hochmolekularem Polyurethanprepolymer, hergestellt ausgehend von speziellen linearen, langkettigen Polyoxyalkylenpolyolen mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad und Polyaldiminen ist es möglich, durch Variation und Kombination verschiedener Polyaldimine mit nur wenigen Prepolymeren verschiedene hochflexible Produkte mit einem sehr breiten Spektrum an 20 mechanischer Festigkeit (Zugfestigkeit beispielsweise im Bereich von ungefähr 1 bis über 20 MPa) und mit Bruchdehnungen bis über 1000% zu formulieren, welche unter Ausschluss von Feuchtigkeit in einer geeigneten Verpackung lagerstabil sind, eine niedrige Verarbeitungsviskosität aufweisen, bei Kontakt mit Feuchtigkeit schnell und blasenfrei aushärten und im ausgehärteten 25 Zustand eine sehr trockene Oberfläche haben.

Mit derartigen Zusammensetzungen kann die Anzahl der in einem Produktionsbetrieb benötigten Prepolymere für die Formulierung unterschiedlicher Polyurethan-Dichtstoffe, -Klebstoffe und -Beschichtungen, welche in Bezug auf das mechanische Eigenschaftsprofil höchst 30 unterschiedlichen Anforderungen genügen, stark reduziert werden. Da die Handhabung und die Lagerung verschiedener Prepolymere mit ihrer hohen Viskosität, ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und ihrem Platzbedarf für einen industriellen Produktionsbetrieb mit hohem Aufwand verbunden ist, ist

die Verkleinerung der Anzahl benötigter Prepolymere für die Herstellung unterschiedlicher Produkte von grossem Vorteil und stellt Fortschritt in der Technologie dar. Zudem ist es mit solchen Zusammensetzungen möglich, mit einem minimalen Satz an Prepolymeren sowohl weichelastische Baudichtstoffe

5 mit hoher Dehnung und gutem Rückstellvermögen sowie einer sehr trockenen Oberfläche zu formulieren, als auch hochfeste elastische Klebstoffe mit Zugfestigkeiten von bis zu 20 MPa und mehr herzustellen, die schnell und blasenfrei aushärten. Die stets niedrige Viskosität derartiger Zusammensetzungen ermöglicht es ausserdem, gut verarbeitbare Lösungsmittel- und

10 Weichmacher-arme oder -freie Produkte herzustellen, was in Bezug auf ihre Haftungseigenschaften, ihre Migrationsbeständigkeit und unter oekologischen Gesichtspunkten vorteilhaft ist.

Ein zusätzlicher Vorteil gegenüber dem Stand der Technik ist, dass die ausgehärteten beschriebenen Zusammensetzungen hydrophober sind als

15 solche, die auf konventionellen Polyolen basieren. Deshalb weisen sie weniger unerwünschte Wasseraufnahme, dadurch wiederum weniger Quellung und eine geringere hydrolytische Empfindlichkeit auf.

Ausserdem ist es gemäss einer bevorzugten Ausführungsform von Zusammensetzungen möglich, ganz auf die Verwendung von

20 metallorganischen – insbesondere zinnhaltigen – Katalysatoren zu verzichten. Dadurch ergeben sich höhere thermische Beständigkeiten des ausgehärteten Materials durch eine langsamere Urethan-Rückspaltung; und ausserdem ist dies ein ökologischer Vorteil, aufgrund der potentiellen Giftigkeit und Umweltgefährdung der Metalle, insbesondere der zinnorganischen

25 Verbindungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Polyurethanprepolymer A mit Isocyanatendgruppen und mindestens ein Polyaldimin B umfassen, wobei das Polyurethanprepolymer A

30 aus mindestens einem Polyol A1 und gegebenenfalls mindestens einem Polyol A2 sowie Polyisocyanaten hergestellt wird. Das Polyol A1 ist ein lineares Polyoxyalkylenpolyol und weist einen Ungesättigtheitsgrad von <0.04 mEq/g auf, während das Polyol A2 in einer Menge von 0 – 30 Gewichts-%,

vorzugsweise 0 – 20 Gewichts-%, insbesondere 0 – 10 Gewichts-% vorliegt, bezogen auf die Totalmenge von A1+A2. Zusätzlich zu den genannten Komponenten kann eine Zusammensetzung gemäss einer bevorzugten Ausführungsform noch eine oder mehrere der folgenden Komponenten 5 enthalten: Weichmacher, Lösungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Katalysatoren, Rheologie-Modifizierer wie beispielsweise Verdickungsmittel, Haftvermittler, Trocknungsmittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel und andere, in der Polyurethanindustrie übliche Additive.

Zusätzlich wird die Verwendung dieser Zusammensetzung als 10 Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag beschrieben. Weiterhin zur Verfügung gestellt werden Verfahren zum Herstellen der Zusammensetzung sowie Verfahren zum Verkleben, Abdichten oder Beschichten. Schliesslich werden Artikel beschrieben, deren Oberfläche zumindest partiell mit einer solchen Zusammensetzung kontaktiert worden ist.

15

#### **Weg zur Ausführung der Erfundung**

Die vorliegende Erfundung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Polyurethanprepolymer A mit Isocyanatendgruppen und mindestens ein Polyaldimin B umfassen, wobei das Polyurethanprepolymer A 20 aus mindestens einem Polyol A1 und gegebenenfalls mindestens einem Polyol A2 sowie Polyisocyanaten hergestellt wird. Das Polyol A1 ist ein lineares Polyoxyalkylenpolyol und weist einen Ungesättigtheitsgrad von <0.04 mEq/g auf, während das Polyol A2 in einer Menge von 0 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 0 – 20 Gewichts-%, insbesondere 0 – 10 Gewichts-% vorliegt, 25 bezogen auf die Totalmenge von A1+A2.

Das Polyurethanprepolymer A wird hergestellt durch Umsetzung des Polyols mit einem Polyisocyanat, wobei das Polyol zu mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus mindestens einem linearen Polyol A1 30 besteht. Diese Umsetzung kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 100°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat im stöchiometrischen

Ueberschuss eingesetzt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht das Polyurethanprepolymer A mit Isocyanatendgruppen.

Das Polyol A1 ist ein lineares Polyoxyalkylenpolyol mit einem Gesamt-

5 Ungesättigtheitsgrad von <0.04 mEq/g, bevorzugt <0.02 mEq/g und besonders bevorzugt <0.017 mEq/g. Das Polyol A1 weist in einer bevorzugten Ausführungsform ein Molekulargewicht von 2'000 bis 30'000 g/mol auf.

Bei diesen linearen Polyoxyalkylenpolyolen handelt es sich um Umsetzungsprodukte eines difunktionellen Startermoleküls in Form eines 10 kurzen Diols mit Alkylenoxiden wie 1,2-Propylenoxid oder Ethylenoxid, wobei die Alkylenoxide einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden können. Als Polymerisationskatalysator dient üblicherweise ein sogenannter Double Metal Cyanid Komplex, kurz DMC-Katalysator genannt. Solche Polyole sind kommerziell erhältlich zum Beispiel unter den 15 Namen Acclaim® und Arcol® der Firma Bayer, Preminol® der Firma Asahi Glass, Alcupol® der Firma Repsol sowie Poly-L® der Firma Arch Chemicals. Durch die Verwendung eines DMC-Katalysators bei ihrer Herstellung weisen sie einen sehr niedrigen Ungesättigtheitsgrad auf. Das bedeutet, dass der Gehalt dieser Polyole an Polyoxypropylenen, welche an einem Kettenende 20 eine Doppelbindung und am anderen Kettenende eine OH-Gruppe als Endgruppen tragen (sogenannte „Monole“), sehr niedrig ist. Monole entstehen dadurch, dass Propylenoxid während der Propoxylierung zu Allylalkohol isomerisiert, was die Bildung von allyl-terminierten Polyoxypropylenen zur Folge hat. Der Grad an Ungesättigtheit wird gemessen nach ASTM D-2849-69, 25 „Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials“, und angegeben als Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g). Der Gesamt-Ungesättigtheitsgrad (mEq/g) dieser Polyole entspricht dem Gehalt an Monol. Aus dem mittleren Molekulargewicht (oder auch mit dem Gesamt-OH-Gehalt) und dem Gesamt-Ungesättigtheitsgrad lässt sich die mittlere OH-Funktionalität 30 des Polyols berechnen. Bevorzugte Polyole sind reine Polyoxypropylenendiole sowie sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-encapped) Polyoxypropylenendiole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylendiole, die dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenendiole nach Abschluss der

Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Es können auch Mischungen der genannten Polyole verwendet werden.

5 Für die restlichen 0 bis 30 Gew.-% des Polyols kommen die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Polyole A2 in Frage, welche nicht vom Typ des Polyols A1 sind:

- Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Gesamt-Ungesättigtheitsgrad als 0.04 mEq/g und/oder einem niedrigen
- 10 Molekulargewicht und/oder einer OH-Funktionalität von grösser als 2, insbesondere solche mit einem Gesamt-Ungesättigtheitsgrad <0.1 mEq/g und/oder einem Molekulargewicht von 400 bis 2'000 und/oder solche mit einer OH-Funktionalität grösser als 2 und bis etwa 3, welche Polyalkoxylierungsprodukte eines Startermoleküls mit Ethylenoxid, 1,2-
- 15 Propylenoxid, 1,2- und 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind;
- Polyhydroxyterminierte Polybutadien-Polyole;
- Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol,
- 20 Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure,
- 25 Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen, beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton;
- Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole
- 30 mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind;
- ferner niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Verbindungen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und

Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexändimethanol, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan und Glycerin,

5 -sowie Mischungen der vorgenannten hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen.

Für die Herstellung des Polyurethanprepolymers werden Polyisocyanate verwendet. Bevorzugte Polyisocyanate sind Diisocyanate. Als 10 Beispiele seien die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Isocyanate erwähnt:

— 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die stellungsisomeren Diphenylmethandiisocyanate sowie Oligomere und Polymere dieser 15 Isocyanate, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4- und -4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Tetramethylxylylendiisocyanat, sowie 20 beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate.

Die Polyaldimine B werden hergestellt ausgehend von Polyaminen und Aldehyden durch eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser. 25 Solche Kondensationsreaktionen sind bestens bekannt und beschrieben, beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. XI/2, Seite 73 ff. Es werden dabei äquivalente Mengen von Aldehydgruppen  $R^1\text{CH=O}$  mit primären Aminogruppen  $R^2\text{-NH}_2$  zu Aldiminingruppierungen  $R^1\text{CH=N-}R^2$  umgesetzt.  $R^1$  und  $R^2$  stehen beispielsweise für einen 30 aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, welcher beispielsweise Estergruppierungen, Carbonsäuregruppierungen, Ethergruppierungen und Heteroatome sowie weitere Iminogruppen enthalten kann.

Beispielsweise stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für die Reste der weiter unten aufgezählten Polyamine (R<sup>2</sup>) beziehungsweise Aldehyde (R<sup>1</sup>).

Als Polyaldimin B können auch Mischungen verschiedener Polyaldimine verwendet werden, insbesondere Mischungen verschiedener

5 Polyaldimine hergestellt mit Hilfe von verschiedenen Polyaminen, umgesetzt mit verschiedenen oder gleichen Aldehyden, insbesondere auch Polyaldimine hergestellt mit Hilfe von Polyaminen verschiedener Aminofunktionalitäten.

Als Polyamine kommen in der Polyurethanchemie bestens bekannte

10 Polyamine in Frage, wie sie unter anderem für zweikomponentige Polyurethane verwendet werden. Als Beispiele seien die folgenden erwähnt:

Aliphatische Polyamine wie Ethylen diamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-

15 Trimethylhexamethylendiamin und Mischungen davon, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-amino-propyl)amin, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethylendiamin, cycloaliphatische Polyamine wie 1,3- und

20 1,4-Diaminocyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan und Mischungen davon, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)-

25 cyclohexan, 1-Cyclohexylamino-3-aminopropan, 2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan (TCD-Diamin®, hergestellt von Celanese Chemicals), 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, Ethergruppen-haltige aliphatische

30 Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligomere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit einer Aminofunktionalität von theoretisch 2 oder 3, erhältlich

unter dem Namen Jeffamine®, hergestellt von Huntsman Chemicals, sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

Bevorzugte Polyamine sind 1,6-Hexamethylendiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan, DAMP, IPDA, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,3-5 Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, TCD-Diamin®, die Jeffamine®-Typen Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 und Jeffamine® T-403, sowie insbesondere Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Polyamine.

10

Als Aldehyde für die Kondensationsreaktion mit den Polyaminen kommen beispielsweise die folgenden in Frage:

Aliphatische oder cycloaliphatische Aldehyde wie Propanal, Pivalaldehyd (=Trimethylacetaldehyd), Isobutyraldehyd, Hexanal, 2-Ethyl-15 hexanal, 2-Methyl-butanal, 2-Ethyl-butanal, Octylaldehyd, Valeraldehyd, Iso-Valeraldehyd, 2-Methyl-valeraldehyd, 2,3-Dimethyl-valeraldehyd, 2-Methyl-undecanal, Cyclohexylcarboxaldehyd, Methoxyacetaldehyd, 2-Alkoxy-2-methylpropanale wie beispielsweise 2-Methoxy-2-methylpropanal, Ester aus organischen Carbonsäuren und 2-Hydroxy-2-methylpropanal, wie beispiels-20 weise 2-Acetoxy-isobutyraldehyd, 3-Alkoxy-2,2-dimethylpropanale wie beispielsweise 3-n-Butoxy-2,2-dimethylpropanal, Ester aus 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-propanal und kurzkettigen organischen Carbonsäuren, wie beispielsweise 2,2-Dimethyl-3-acetyloxy-propanal und 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal, Cyclopropancarboxaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolcarboxaldehyd, 25 10-Methylanthracen-9-carboxaldehyd, Pyrenkarboxaldehyd, Benzaldehyd, o-, m- und p-Tolylaldehyd, 2- und 4-Methyl-benzaldehyd, 2- und 4-Ethyl-benzaldehyd, 2- und 4-Propyl-benzaldehyd, 2- und 4-Butyl-benzaldehyd, 2,4-Dimethyl-benzaldehyd, 2,4,5-Trimethylbenzaldehyd, p-Anisaldehyd, 3-Methyl-p-anisaldehyd, m- und p-Ethoxy-benzaldehyd, m- und p-Phenoxy-benzaldehyd, Nicotinaldehyd, Terephthaldehyd, Isophthaldehyd und 30 Diphenylacetaldehyd, sowie Mischungen der vorgenannten Aldehyde.

Für die Verwendung mit den hochreaktiven aromatischen Isocyanaten wie beispielsweise TDI und MDI sind solche Aldehyde bevorzugt, welche keine

tautomeren Enole bilden können. Mit Polyaldiminen ausgehend von solchen nicht tautomerisierenden Aldehyden können mit Prepolymeren ausgehend von aromatischen Polyisocyanaten Zusammensetzungen formuliert werden, die besonders lagerstabil sind. Aldehyde, welche keine tautomeren Enole bilden  
5 können, sind solche, welche in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe keine C-H-Gruppierung enthalten. Dies trifft zu für aromatische Aldehyde sowie für aliphatische Aldehyde mit einem tertiären C-Atom in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe.

Besonders bevorzugte Aldehyde sind Benzaldehyd, m-  
10 Phenoxybenzaldehyd, Isophthalaldehyd, Terephthalaldehyd; ausserdem Pivalaldehyd sowie Ester aus 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-propanal und kurzkettigen organischen Carbonsäuren, wie beispielsweise 2,2-Dimethyl-3-acyloxy-propanal und 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal.

15 Das Polyurethanprepolymer A und das Polyaldimin B werden miteinander vermischt, wobei das Polyaldimin B in einer Menge von 0.1 bis 1.1  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995  
1000  
1005  
1010  
1015  
1020  
1025  
1030  
1035  
1040  
1045  
1050  
1055  
1060  
1065  
1070  
1075  
1080  
1085  
1090  
1095  
1100  
1105  
1110  
1115  
1120  
1125  
1130  
1135  
1140  
1145  
1150  
1155  
1160  
1165  
1170  
1175  
1180  
1185  
1190  
1195  
1200  
1205  
1210  
1215  
1220  
1225  
1230  
1235  
1240  
1245  
1250  
1255  
1260  
1265  
1270  
1275  
1280  
1285  
1290  
1295  
1300  
1305  
1310  
1315  
1320  
1325  
1330  
1335  
1340  
1345  
1350  
1355  
1360  
1365  
1370  
1375  
1380  
1385  
1390  
1395  
1400  
1405  
1410  
1415  
1420  
1425  
1430  
1435  
1440  
1445  
1450  
1455  
1460  
1465  
1470  
1475  
1480  
1485  
1490  
1495  
1500  
1505  
1510  
1515  
1520  
1525  
1530  
1535  
1540  
1545  
1550  
1555  
1560  
1565  
1570  
1575  
1580  
1585  
1590  
1595  
1600  
1605  
1610  
1615  
1620  
1625  
1630  
1635  
1640  
1645  
1650  
1655  
1660  
1665  
1670  
1675  
1680  
1685  
1690  
1695  
1700  
1705  
1710  
1715  
1720  
1725  
1730  
1735  
1740  
1745  
1750  
1755  
1760  
1765  
1770  
1775  
1780  
1785  
1790  
1795  
1800  
1805  
1810  
1815  
1820  
1825  
1830  
1835  
1840  
1845  
1850  
1855  
1860  
1865  
1870  
1875  
1880  
1885  
1890  
1895  
1900  
1905  
1910  
1915  
1920  
1925  
1930  
1935  
1940  
1945  
1950  
1955  
1960  
1965  
1970  
1975  
1980  
1985  
1990  
1995  
2000  
2005  
2010  
2015  
2020  
2025  
2030  
2035  
2040  
2045  
2050  
2055  
2060  
2065  
2070  
2075  
2080  
2085  
2090  
2095  
2100  
2105  
2110  
2115  
2120  
2125  
2130  
2135  
2140  
2145  
2150  
2155  
2160  
2165  
2170  
2175  
2180  
2185  
2190  
2195  
2200  
2205  
2210  
2215  
2220  
2225  
2230  
2235  
2240  
2245  
2250  
2255  
2260  
2265  
2270  
2275  
2280  
2285  
2290  
2295  
2300  
2305  
2310  
2315  
2320  
2325  
2330  
2335  
2340  
2345  
2350  
2355  
2360  
2365  
2370  
2375  
2380  
2385  
2390  
2395  
2400  
2405  
2410  
2415  
2420  
2425  
2430  
2435  
2440  
2445  
2450  
2455  
2460  
2465  
2470  
2475  
2480  
2485  
2490  
2495  
2500  
2505  
2510  
2515  
2520  
2525  
2530  
2535  
2540  
2545  
2550  
2555  
2560  
2565  
2570  
2575  
2580  
2585  
2590  
2595  
2600  
2605  
2610  
2615  
2620  
2625  
2630  
2635  
2640  
2645  
2650  
2655  
2660  
2665  
2670  
2675  
2680  
2685  
2690  
2695  
2700  
2705  
2710  
2715  
2720  
2725  
2730  
2735  
2740  
2745  
2750  
2755  
2760  
2765  
2770  
2775  
2780  
2785  
2790  
2795  
2800  
2805  
2810  
2815  
2820  
2825  
2830  
2835  
2840  
2845  
2850  
2855  
2860  
2865  
2870  
2875  
2880  
2885  
2890  
2895  
2900  
2905  
2910  
2915  
2920  
2925  
2930  
2935  
2940  
2945  
2950  
2955  
2960  
2965  
2970  
2975  
2980  
2985  
2990  
2995  
3000  
3005  
3010  
3015  
3020  
3025  
3030  
3035  
3040  
3045  
3050  
3055  
3060  
3065  
3070  
3075  
3080  
3085  
3090  
3095  
3100  
3105  
3110  
3115  
3120  
3125  
3130  
3135  
3140  
3145  
3150  
3155  
3160  
3165  
3170  
3175  
3180  
3185  
3190  
3195  
3200  
3205  
3210  
3215  
3220  
3225  
3230  
3235  
3240  
3245  
3250  
3255  
3260  
3265  
3270  
3275  
3280  
3285  
3290  
3295  
3300  
3305  
3310  
3315  
3320  
3325  
3330  
3335  
3340  
3345  
3350  
3355  
3360  
3365  
3370  
3375  
3380  
3385  
3390  
3395  
3400  
3405  
3410  
3415  
3420  
3425  
3430  
3435  
3440  
3445  
3450  
3455  
3460  
3465  
3470  
3475  
3480  
3485  
3490  
3495  
3500  
3505  
3510  
3515  
3520  
3525  
3530  
3535  
3540  
3545  
3550  
3555  
3560  
3565  
3570  
3575  
3580  
3585  
3590  
3595  
3600  
3605  
3610  
3615  
3620  
3625  
3630  
3635  
3640  
3645  
3650  
3655  
3660  
3665  
3670  
3675  
3680  
3685  
3690  
3695  
3700  
3705  
3710  
3715  
3720  
3725  
3730  
3735  
3740  
3745  
3750  
3755  
3760  
3765  
3770  
3775  
3780  
3785  
3790  
3795  
3800  
3805  
3810  
3815  
3820  
3825  
3830  
3835  
3840  
3845  
3850  
3855  
3860  
3865  
3870  
3875  
3880  
3885  
3890  
3895  
3900  
3905  
3910  
3915  
3920  
3925  
3930  
3935  
3940  
3945  
3950  
3955  
3960  
3965  
3970  
3975  
3980  
3985  
3990  
3995  
4000  
4005  
4010  
4015  
4020  
4025  
4030  
4035  
4040  
4045  
4050  
4055  
4060  
4065  
4070  
4075  
4080  
4085  
4090  
4095  
4100  
4105  
4110  
4115  
4120  
4125  
4130  
4135  
4140  
4145  
4150  
4155  
4160  
4165  
4170  
4175  
4180  
4185  
4190  
4195  
4200  
4205  
4210  
4215  
4220  
4225  
4230  
4235  
4240  
4245  
4250  
4255  
4260  
4265  
4270  
4275  
4280  
4285  
4290  
4295  
4300  
4305  
4310  
4315  
4320  
4325  
4330  
4335  
4340  
4345  
4350  
4355  
4360  
4365  
4370  
4375  
4380  
4385  
4390  
4395  
4400  
4405  
4410  
4415  
4420  
4425  
4430  
4435  
4440  
4445  
4450  
4455  
4460  
4465  
4470  
4475  
4480  
4485  
4490  
4495  
4500  
4505  
4510  
4515  
4520  
4525  
4530  
4535  
4540  
4545  
4550  
4555  
4560  
4565  
4570  
4575  
4580  
4585  
4590  
4595  
4600  
4605  
4610  
4615  
4620  
4625  
4630  
4635  
4640  
4645  
4650  
4655  
4660  
4665  
4670  
4675  
4680  
4685  
4690  
4695  
4700  
4705  
4710  
4715  
4720  
4725  
4730  
4735  
4740  
4745  
4750  
4755  
4760  
4765  
4770  
4775  
4780  
4785  
4790  
4795  
4800  
4805  
4810  
4815  
4820  
4825  
4830  
4835  
4840  
4845  
4850  
4855  
4860  
4865  
4870  
4875  
4880  
4885  
4890  
4895  
4900  
4905  
4910  
4915  
4920  
4925  
4930  
4935  
4940  
4945  
4950  
4955  
4960  
4965  
4970  
4975  
4980  
4985  
4990  
4995  
5000  
5005  
5010  
5015  
5020  
5025  
5030  
5035  
5040  
5045  
5050  
5055  
5060  
5065  
5070  
5075  
5080  
5085  
5090  
5095  
5100  
5105  
5110  
5115  
5120  
5125  
5130  
5135  
5140  
5145  
5150  
5155  
5160  
5165  
5170  
5175  
5180  
5185  
5190  
5195  
5200  
5205  
5210  
5215  
5220  
5225  
5230  
5235  
5240  
5245  
5250  
5255  
5260  
5265  
5270  
5275  
5280  
5285  
5290  
5295  
5300  
5305  
5310  
5315  
5320  
5325  
5330  
5335  
5340  
5345  
5350  
5355  
5360  
5365  
5370  
5375  
5380  
5385  
5390  
5395  
5400  
5405  
5410  
5415  
5420  
5425  
5430  
5435  
5440  
5445  
5450  
5455  
5460  
5465  
5470  
5475  
5480  
5485  
5490  
5495  
5500  
5505  
5510  
5515  
5520  
5525  
5530  
5535  
5540  
5545  
5550  
5555  
5560  
5565  
5570  
5575  
5580  
5585  
5590  
5595  
5600  
5605  
5610  
5615  
5620  
5625  
5630  
5635  
5640  
5645  
5650  
5655  
5660  
5665  
5670  
5675  
5680  
5685  
5690  
5695  
5700  
5705  
5710  
5715  
5720  
5725  
5730  
5735  
5740  
5745  
5750  
5755  
5760  
5765  
5770  
5775  
5780  
5785  
5790  
5795  
5800  
5805  
5810  
5815  
5820  
5825  
5830  
5835  
5840  
5845  
5850  
5855  
5860  
5865  
5870  
5875  
5880  
5885  
5890  
5895  
5900  
5905  
5910  
5915  
5920  
5925  
5930  
5935  
5940  
5945  
5950  
5955  
5960  
5965  
5970  
5975  
5980  
5985  
5990  
5995  
6000  
6005  
6010  
6015  
6020  
6025  
6030  
6035  
6040  
6045  
6050  
6055  
6060  
6065  
6070  
6075  
6080  
6085  
6090  
6095  
6100  
6105  
6110  
6115  
6120  
6125  
6130  
6135  
6140  
6145  
6150  
6155  
6160  
6165  
6170  
6175  
6180  
6185  
6190  
6195  
6200  
6205  
6210  
6215  
6220  
6225  
6230  
6235  
6240  
6245  
6250  
6255  
6260  
6265  
6270  
6275  
6280  
6285  
6290  
6295  
6300  
6305  
6310  
6315  
6320  
6325  
6330  
6335  
6340  
6345  
6350  
6355  
6360  
6365  
6370  
6375  
6380  
6385  
6390  
6395  
6400  
6405  
6410  
6415  
6420  
6425  
6430  
6435  
6440  
6445  
6450  
6455  
6460  
6465  
6470  
6475  
6480  
6485  
6490  
6495  
6500  
6505  
6510  
6515  
6520  
6525  
6530  
6535  
6540  
6545  
6550  
6555  
6560  
6565  
6570  
6575  
6580  
6585  
6590  
6595  
6600  
6605  
6610  
6615  
6620  
6625  
6630  
6635  
6640  
6645  
6650  
6655  
6660  
6665  
6670  
6675  
6680  
6685  
6690  
6695  
6700  
6705  
6710  
6715  
6720  
6725  
6730  
6735  
6740  
6745  
6750  
6755  
6760  
6765  
6770  
6775  
6780  
6785  
6790  
6795  
6800  
6805  
6810  
6815  
6820  
6825  
6830  
6835  
6840  
6845  
6850  
6855  
6860  
6865  
6870  
6875  
6880  
6885  
6890  
6895  
6900  
6905  
6910  
6915  
6920  
6925  
6930  
6935  
6940  
6945  
6950  
6955  
6960  
6965  
6970  
6975  
6980  
6985  
6990  
6995  
7000  
7005  
7010  
7015  
7020  
7025  
7030  
7035  
7040  
7045  
7050  
7055  
7060  
7065  
7070  
7075  
7080  
7085  
7090  
7095  
7100  
7105  
7110  
7115  
7120  
7125  
7130  
7135  
7140  
7145  
7150  
7155  
7160  
7165  
7170  
7175  
7180  
7185  
7190  
7195  
7200  
7205  
7210  
7215  
7220  
7225  
7230  
7235  
7240  
7245  
7250  
7255  
7260  
7265  
7270  
7275  
7280  
7285  
7290  
7295  
7300  
7305  
7310  
7315  
7320  
7325  
7330  
7335  
7340  
7345  
7350  
7355  
7360  
7365  
7370  
7375  
7380  
7385  
7390  
7395  
7400  
7405  
7410  
7415  
7420  
7425  
7430  
7435  
7440  
7445  
7450  
7455  
7460  
7465  
7470  
7475  
7480  
7485  
7490  
7495  
7500  
7505  
7510  
7515  
7520  
7525  
7530  
7535  
7540  
7545  
7550  
7555  
7560  
7565  
7570  
7575  
7580  
7585  
7590  
7595  
7600  
7605  
7610  
7615  
7620  
7625  
7630  
7635  
7640  
7645  
7650  
7655  
7660  
7665  
7670  
7675  
7680  
7685  
7690  
7695  
7700  
7705  
7710  
7715  
7720  
7725  
7730  
7735  
7740  
7745  
7750  
7755  
7760  
7765  
7770  
7775  
7780  
7785  
7790  
7795  
7800  
7805  
7810  
7815  
7820  
7825  
7830  
7835  
7840  
7845  
7850  
7855  
7860  
7865  
7870  
7875  
7880  
7885  
7890  
7895  
7900  
7905  
7910  
7915  
7920  
7925  
7930  
7935  
7940  
7945  
7950  
7955  
7960  
7965  
7970  
7975  
7980  
7985  
7990  
7995  
8000  
8005  
8010  
8015  
8020  
8025  
8030  
8035  
8040  
8045  
8050  
8055  
8060  
8065  
8070  
8075  
8080  
8085  
8090  
8095  
8100  
8105  
8110  
8115  
8120  
8125  
8130  
8135  
8140  
8145  
8150  
8155  
8160  
8165  
8170  
8175  
8180  
8185  
8190  
8195  
8200  
8205  
8210  
8215  
8220  
8225  
8230  
8235  
8240  
8245  
8250  
8255  
8260  
8265  
8270  
8275  
8280  
8285  
8290  
8295  
8300  
8305  
8310  
8315  
8320  
8325  
8330  
8335  
8340  
8345  
8350  
8355  
8360  
8365  
8370  
8375  
8380  
8385  
8390  
8395  
8400  
8405  
8410  
8415  
8420  
8425  
8430  
8435  
8440  
8445  
8450  
8455  
8460  
8465  
8470  
8475  
8480  
8485  
8490  
8495  
8500  
8505  
8510  
8515  
8520  
8525  
8530  
8535  
8540  
8545  
8550  
8555  
8560  
8565  
8570  
8575  
8580  
8585  
8590  
8595  
8600  
8605  
8610  
8615  
8620  
8625  
8630  
8635  
8640  
8645  
8650  
8655  
8660  
8665  
8670  
8675  
8680  
8685  
8690  
8695  
8700  
8705  
8710  
8715  
8720  
8725  
8730  
8735  
8740  
8745  
8750  
8755  
8760  
8765  
8770  
8775  
8780  
8785  
8790  
8795  
8800  
8805  
8810  
8815  
8820  
8825  
8830  
8835  
8840  
8845  
8850  
8855  
8860  
8865  
8870  
8875  
8880  
8885  
8890  
8895  
8900  
8905  
8910  
8915  
8920  
8925  
8930  
8935  
8940  
8945  
8950  
8955  
8960  
8965  
8970  
8975  
8980  
8985  
8990  
8995  
9000  
9005  
9010  
9015  
9020  
9025  
9030  
9035  
9040  
9045  
9050  
9055  
9060  
9065  
9070  
9075  
9080  
9085  
9090  
9095  
9100  
9105  
9110  
9115  
9120  
9125  
9130  
9135  
9140  
9145  
9150  
9155  
9160  
9165  
9170  
9175  
9180  
9185  
9190  
9195  
9200  
9205  
9210  
9215  
9220  
9225  
9230  
9235  
9240  
9245<br

Aminen, wie beispielsweise 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin oder Jeffamine® T-403. Durch die richtige Auswahl des Polyaldimins B, eventuell als Mischung unterschiedlicher Polyaldimine, kombiniert mit den beschriebenen Polyurethan-prepolymeren A, lassen sich die mechanischen Eigenschaften im 5 ausgehärteten Zustand der hochmolekularen Zusammensetzungen nach Wunsch einstellen, beispielsweise auf Bruchdehnungen bis über 1000% und Zugfestigkeiten von ungefähr 1 MPa bis 20 MPa.

Durch die Möglichkeit der Variation des Polyaldimins B und die Verwendung der speziellen hochmolekularen Polyurethanprepolymere A kann 10 die Anzahl der in einem Produktionsbetrieb benötigten Prepolymere für die Formulierung unterschiedlicher Polyurethan-Dichtstoffe, -Klebstoffe und -Beschichtungen, sowie -Beläge, insbesondere Bodenbeläge, welche in Bezug auf das mechanische Eigenschaftsprofil höchst unterschiedlichen Anforderungen genügen, stark reduziert werden. Da die Handhabung und die 15 Lagerung verschiedener Prepolymere in Anbetracht ihrer Viskosität, ihrer Empfindlichkeit auf Feuchtigkeit und ihres Platzbedarfes für einen industriellen Produktionsbetrieb mit grossem Aufwand verbunden ist, ist die Reduzierung der Anzahl für die Herstellung unterschiedlicher Produkte benötigter Prepolymere vorteilhaft. Zudem ist es mit derartigen Zusammensetzungen 20 möglich, sowohl weichelastische Baudichtstoffe mit einer sehr trockenen Oberfläche zu formulieren, als auch hochfeste elastische Klebstoffe mit Zugfestigkeiten von bis zu 20 MPa und mehr herzustellen, welche eine niedrige Verarbeitungsviskosität aufweisen und schnell und blasenfrei aushärten.

25

Als zusätzliche Komponenten in den beschriebenen Zusammensetzungen können unter anderem folgende, in der Polyurethanindustrie wohlbekannte Komponenten vorhanden sein:

Weichmacher, beispielsweise Ester organischer Carbonsäuren oder 30 deren Anhydride, Phthalate, wie z.B. Diocetylphthalat oder Diisodecylphthalat, Adipate, wie zum Beispiel Diocyladipat, organische Sulfonsäureester, Polybutene und andere, mit Isocyanaten nicht reagierende Verbindungen, Lösungsmittel, anorganische und organische Füllstoffe, wie zum Beispiel

Calciumcarbonate, wahlweise gefällte, gegebenenfalls mit Stearaten beschichtete Calciumcarbonate, Russe, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, PVC-Pulver, Fasern, beispielsweise aus Polyethylen, Pigmente, Katalysatoren für die Hydrolyse des Polyaldimins, organische Carbonsäuren, 5 wie z.B. Benzoesäure und Salicylsäure, organische Carbonsäureanhydride, wie z.B. Phthalsäureanhydrid und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Silylester organischer Carbonsäuren, organische Sulfonsäuren wie p-Toluolsulfonsäure, oder andere organische oder anorganische Säuren, weitere Katalysatoren, beispielsweise Organozinnverbindungen wie beispielsweise Dibutylzinn- 10 di- laurat, Dibutylzinnacetylacetonat oder andere, in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren für die Reaktion der Isocyanatgruppen, Rheologie-Modifizierer, wie beispielsweise Verdickungsmittel, zum Beispiel Harnstoffverbindungen, Polyamidwachse, Bentonite oder pyogene Kieselsäuren, Haftvermittler, beispielsweise Epoxysilane, Vinylsilane, 15 Isocyanatosilane und mit Aldehyden zu Aldiminosilanen umgesetzte Aminosilane, Trocknungsmittel, beispielsweise p-Tosylisocyanat und andere reaktive Isocyanate, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe, Stabilisatoren gegen Wärme, Licht- und UV-Strahlung, Flammhemmer, oberflächenaktive Substanzen, fungistatisch wirkende 20 Substanzen sowie weitere, in der Polyurethanindustrie üblicherweise eingesetzte Substanzen.

Die beschriebene Zusammensetzung wird hergestellt und aufbewahrt unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Solche Zusammensetzungen sind 25 lagerstabil, d.h. sie können in einer geeigneten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise in einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche vor ihrer Anwendung während mehreren Monaten bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden. Bei der Applikation kommt die Polyurethanurethanzusammensetzung in Kontakt mit Feuchtigkeit, worauf die Polyaldimine zu Aldehyden 30 und Polyaminen hydrolysieren und die Polyamine mit dem isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer reagieren. Entweder kann das für die Reaktion benötigte Wasser aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), oder die Zusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in

Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen, beispielsweise mit einem Abglättmittel, durch Besprühen oder mittels Eintauchverfahren, oder es kann der Zusammensetzung eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, welche

5 beispielsweise über einen Statikmischer zudosiert werden kann.

Wird das Polyaldimin im Unterschuss eingesetzt, d.h. das Verhältnis der Aldiminingruppen zu den Isocyanatgruppen unterstöchiometrisch gewählt, so reagieren die überschüssigen Isocyanatgruppen mit dem vorhandenen Wasser. Als Folge der oben beschriebenen Reaktionen härtet die Zusammensetzung aus.

Die beschriebenen Zusammensetzungen sind geeignet als Dichtstoffe aller Art, beispielsweise zum Abdichten von Fugen im Bau, als Klebstoffe für das Verkleben von diversen Substraten, beispielsweise zum Verkleben von

15 Bauteilen bei der Herstellung von Automobilen, Schienenfahrzeugen oder anderen industriellen Gütern, sowie als Beschichtungen oder Beläge für diverse Artikel beziehungsweise variable Untergründe. Die Zusammensetzung wird mit der Oberfläche eines beliebigen Untergrundes zumindest partiell kontaktiert. Bevorzugt ist eine gleichmässige Kontaktierung in Form eines

20 Dicht- oder Klebstoffes, einer Beschichtung oder eines Belages erwünscht, und zwar in den Bereichen, welche für den Einsatz eine Verbindung in Form einer Verklebung oder Dichtung benötigen oder aber deren Untergrund abgedeckt sein soll. Es kann durchaus nötig sein, dass der Untergrund, bzw. der Artikel im Vorfeld des Kontaktierens einer physikalischen und/oder chemischen

25 Vorbehandlung unterzogen werden muss, beispielsweise durch Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösungsmitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen oder Primern, oder dem Aufbringen einer Haftbrücke oder eines Sealers.

**Beispiele**

„GT“ steht für Gewichtsteile. Alle Prozent-Angaben beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf Gewichts-Prozente. Mit der „Gesamtfunktionalität Prepolymer“ ist die mittlere Isocyanat-Funktionalität des verwendeten 5 Prepolymers gemeint. Mit der „Gesamtfunktionalität Polyaldimine“ ist die mittlere Aldimin-Funktionalität der verwendeten Polyaldimine gemeint. Zusammensetzungen, welche kein Polyaldimin enthalten (Vergleichsbeispiele), wurden ausschliesslich mit Luftfeuchtigkeit ausgehärtet.

**10 Verwendete Polyole:**

Arcol® PPG 2000 N (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 2000, OH-Zahl ca. 56 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.01 mEq/g.

Acclaim® 4200 N (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit 15 theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 4000, OH-Zahl ca. 28 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.005 mEq/g.

Acclaim® 12200 (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 12000, OH-Zahl ca. 11 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.005 mEq/g.

20 Caradol® ED 56-11 (Shell): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 2000, OH-Zahl ca. 56 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.05 mEq/g.

Voranol® EP 1900 (Dow): Lineares Polypropylenoxidpolyethylenoxid-Polyol, Ethylenoxid-terminiert, mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem 25 Molekulargewicht ca. 4000, OH-Zahl ca. 29 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.08 mEq/g.

Caradol® MD34-02 (Shell): Nichtlineares Polypropylenoxidpolyethylenoxid-Polyol, Ethylenoxid-terminiert, mit theoretischer OH-Funktionalität 3, mittlerem Molekulargewicht ca. 4900, OH-Zahl ca. 35 mg KOH/g, 30 Ungesättigtheitsgrad ca. 0.08 mEq/g.

Beschreibung der Prüfmethoden:

Die Viskosität wurde bei 23 °C auf einem Kegel-Platten-Viskosimeter der Fa. Haake (PK100 / VT-500) gemessen.

5 Die Hautbildungszeit (Zeit bis zur Klebefreiheit, „tack-free time“) wurde bestimmt bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit.

10 Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul bei 0.5–5% Dehnung wurden bestimmt an während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer  
10 Luftfeuchtigkeit ausgehärteten Filmen nach DIN EN 53504  
(Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min).

15 Die Blasenbildung wurde qualitativ beurteilt anhand der Menge der Blasen, die während der Aushärtung (bei 23 °C und 50% relativer  
15 Luftfeuchtigkeit) der für die mechanischen Prüfungen verwendeten Filme (Schichtdicke 2 mm) auftraten.

20 Die Auspresskraft wurde ermittelt an Aluminiumkartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm, wobei der Dichtstoff an der Kartuschen spitze durch eine Öffnung von 3 mm gepresst wurde. Das Auspressen erfolgte durch eine Zugprüfmaschine mit einer Geschwindigkeit von 60 mm/min.

25 Der Fadenabriß wurde ermittelt, indem man einen zylindrischen Eindringkörper von 2 cm Durchmesser 0.5 cm tief in den Dichtstoff (Schichtdicke 1 cm, Temperatur 20 °C) eindringen liess und ihn nach ca. 1 Sek. mit konstanter Geschwindigkeit (25 cm in 4 Sek.) wieder herauszog. Die Länge des dabei am Eindringkörper zurückbleibenden Dichtstoff-Fadens, definiert als Fadenabriß, wurde auf 1 mm genau mit dem Massstab gemessen. Der Vorgang wurde dreimal wiederholt und der Mittelwert der  
30 Messungen als Ergebnis bestimmt.

Die Oberfläche des ausgehärteten Dichtstoffs wurde durch leichte Berührung mit dem Finger auf Klebrigkeit beurteilt.

Die Durchhärtungsgeschwindigkeit wurde bestimmt bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit auf PTFE-Untergrund.

Die Spannung bei 100% Dehnung wurde geprüft nach DIN EN 28340,

## 5 Verfahren A.

### Herstellung Aldimine und Prepolymere

#### **Polyaldimin A1**

10 In einem Rundkolben wurden 100 GT Jeffamine® D-230 (Huntsman Chemicals) vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 91 GT Benzaldehyd zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene flüssige  
15 Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 4.65 mmol NH<sub>2</sub>/g auf und wurde ohne Reinigung weiterverwendet.

#### **Polyaldimin A2**

20 In einem Rundkolben wurden 25 GT TCD-Diamin® (Celanese Chemicals) vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 41 GT 2,2-Dimethyl-3-acetyloxy-propanal zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-  
25 Gehalt, von 4.22 mmol NH<sub>2</sub>/g auf und wurde ohne Reinigung weiterverwendet.

#### **Polyaldimin A3**

25 In einem Rundkolben wurden 15 GT 1,5-Diamino-2-methylpentan vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 40 GT 2,2-Dimethyl-3-acetyloxy-propanal zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene flüssige

Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 4.94 mmol NH<sub>2</sub>/g auf und wurde ohne Reinigung weiterverwendet.

#### **Polyaldimin A4**

5 In einem Rundkolben wurden 44 GT 1,3-Xylylendiamin vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 98 GT 2,2-Dimethyl-3-acetyloxy-propanal zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene flüssige  
10 Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 4.97 mmol NH<sub>2</sub>/g auf und wurde ohne Reinigung weiterverwendet.

#### **Polyaldimin A5**

In einem Rundkolben wurden 100 GT 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin  
15 vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 287 GT 2,2-Dimethyl-3-acetyloxy-propanal zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von  
20 4.92 mmol NH<sub>2</sub>/g auf und wurde ohne Reinigung weiterverwendet.

#### **Polyaldimin A6**

In einem Rundkolben wurden 67 GT Jeffamine® D-230 (Huntsman Chemicals) vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 100 GT 2,2-Dimethyl-3-acetyloxy-propanal zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.56 mmol NH<sub>2</sub>/g auf und wurde ohne Reinigung weiterverwendet.

**Polyaldimin A7**

In einem Rundkolben wurden 100 GT Jeffamine® T-403 (Huntsman Chemicals) vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 76 GT Benzaldehyd zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde 5 noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.90 mmol NH<sub>2</sub>/g auf und wurde ohne Reinigung weiterverwendet.

**10 Prepolymer P1**

530 GT Polyol Acclaim® 4200 N und 72 GT 4,4'-Methylenidiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt 15 an freien Isocyanat-Gruppen von 2.00% und eine Viskosität bei 23 °C von 28 Pa·s.

**Prepolymer P2**

661 GT Polyol Caradol® ED56-11 und 139 GT 4,4'-Methylenidiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt 25 an freien Isocyanat-Gruppen von 2.06% und eine Viskosität bei 23 °C von 102 Pa·s.

25

**Prepolymer P3**

1262 GT Polyol Arcol® PPG 2000 N und 338 GT 4,4'-Methylenidiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren 30 umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 3.61% und eine Viskosität bei 23 °C von 37 Pa·s.

**Prepolymer P4**

627 GT Polyol Caradol® ED56-11 und 172 GT 4,4'-Methylenphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren 5 umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 3.59% und eine Viskosität bei 23 °C von 38 Pa·s.

**Prepolymer P5**

10 259 GT Polyol Acclaim® 4200 N, 517 GT Polyol Caradol® MD34-02 und 124 GT 4,4'-Methylenphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.30% und 15 eine Viskosität bei 23 °C von 92 Pa·s.

**Prepolymer P6**

540 GT Polyol Acclaim® 4200 N, 245 GT Polyol Caradol® MD34-02 und 115 GT 4,4'-Methylenphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, 20 Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.22% und eine Viskosität bei 23 °C von 47 Pa·s.

**25 Prepolymer P7**

1462 GT Polyol Acclaim® 4200 N und 138 GT Toluylendiisocyanat (TDI; Desmodur® T-80 P L, Bayer; 80:20-Mischung des 2,4- und des 2,6-Isomeren) wurden nach bekanntem Verfahren bei 100 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen 30 titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.12% und eine Viskosität bei 23 °C von 11 Pa·s.

**Prepolymer P8**

1710 GT Polyol Acclaim® 12200 und 91 GT 4,4'-Methylenidiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 100 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren 5 umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 0.88% und eine Viskosität bei 23 °C von 58 Pa·s.

**Prepolymer P9**

10 221 GT Polyol Acclaim® 4200 N, 13 GT Tripropylenglykol und 67 GT 4,4'-Methylenidiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 3.70% und eine Viskosität 15 bei 23 °C von 38 Pa·s.

**Prepolymer P10**

684 GT Polyol Acclaim® 4200 N, 15 GT 1,2-Propandiol und 200 GT 4,4'-Methylenidiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden 20 nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 3.76% und eine Viskosität bei 23 °C von 46 Pa·s.

**25 Prepolymer P11**

606 GT Polyol Acclaim® 4200 N, 56 GT Tripropylenglykol und 238 GT 4,4'-Methylenidiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 4.53% und eine Viskosität 30 bei 23 °C von 58 Pa·s.

**Prepolymer P12**

565 GT Polyol Acclaim® 4200 N, 35 GT Neopentylglykol und 255 GT 4,4'-Methylenidiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten 5 Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 5.01% und eine Viskosität bei 23 °C von 48 Pa·s.

**Prepolymer P13**

10 518 GT Polyol Acclaim® 4200 N und 41 GT Toluylendiisocyanat (TDI; Desmodur® T-80 P L, Bayer; 80:20-Mischung des 2,4- und des 2,6-Isomeren) wurden nach bekanntem Verfahren bei 100 °C zu einem NCO-terminierten 15 Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 1.50% und eine Viskosität bei 23 °C von 18 Pa·s.

**Prepolymer P14**

660 GT Polyol Acclaim® 4200 N, 330 GT Polyol Caradol® MD34-02 und 84 GT Toluylendiisocyanat (TDI; Desmodur® T-80 P L, Bayer; 80:20-20 Mischung des 2,4- und des 2,6-Isomeren) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten 25 Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 1.50% und eine Viskosität bei 23 °C von 27 Pa·s.

**25 Prepolymer P15**

673 GT Polyol Voranol® EP 1900 und 55 GT Toluylendiisocyanat (TDI; Desmodur® T-80 P L, Bayer; 80:20-Mischung des 2,4- und des 2,6-Isomeren) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten 30 Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 1.51% und eine Viskosität bei 23 °C von 21 Pa·s.

**Beispiele 1–4 (erfindungsgemäss) und Beispiele 5–6 (Vergleich)**

Die in Tabelle 1 angegebenen Prepolymere und Aldimine wurden im NH<sub>2</sub>/NCO-Verhältnis (d.h. Equivalente Aldimin-Gruppierungen pro Equivalente Isocyanatgruppen des Prepolymers) von 0.9/1.0 homogen vermischt. Die 5 Mischung wurde mit Benzoesäure (350 mg/100 g Prepolymer) versetzt, erneut homogen gemischt und sofort in luftdichte Tuben abgefüllt und diese während 15 Stunden bei 60 °C gelagert. Dann wurde ein Teil der Mischung in ein mit PTFE beschichtetes Blech gegossen (Filmdicke ca. 2 mm), während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärtet und anschliessend die 10 mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films gemessen. Mit dem verbleibenden Tubeninhalt wurde die Lagerstabilität bestimmt durch Messung der Viskosität vor und nach Lagerung während 7 Tagen bei 60 °C. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 1–4 (Prepolymer auf Basis eines linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, mit Polyalldimin ausgehärtet) je nach dem verwendeten Polyalldimin breit variierende mechanische Festigkeiten und Elastizitätsmodule aufweisen, sowie eine sehr niedrige Viskosität, eine gute Lagerstabilität und eine hohe Reaktivität besitzen und blasenfrei aushärten. 15 Das nach dem Stand der Technik formulierte Vergleichsbeispiel 5 (Prepolymer auf Basis eines mit Diisocyanat vorverlängerten konventionellen linearen Polyols, mit Polyalldimin ausgehärtet) weist demgegenüber eine stark erhöhte Viskosität und, bei Verwendung des gleichen Polyalldimins (Bsp. 5 gegenüber Bsp. 4), eine deutlich niedrigere Zugfestigkeit auf. Das nach dem Stand der 20 Technik formulierte Vergleichsbeispiel 6 (Prepolymer auf Basis eines linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, mit Luftfeuchtigkeit ausgehärtet) zeigt eine ungenügende Reaktivität (langsame Hautbildungszeit) und eine deutliche Tendenz zur Blasenbildung.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5 Vergleich	6 Vergleich
Prepolymer	P1	P1	P1	P1	P2	P1
Polyaldimin	A1	A2	A3	A4	A4	—
NCO-Gehalt (Gew.-%)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.06	2.00
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	28	27	26	27	91	28
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	32	33	29	32	96	31
Hautbildungszeit (Min.)	52	33	43	35	30	600
Blasenbildung	keine	keine	keine	keine	keine	viele
Zugfestigkeit (MPa)	4.2	8.3	8.8	12.1	4.9	n.m.
Bruchdehnung (%)	1000	1300	1300	1300	1400	n.m.
E-Modul 0.5–5% (MPa)	1.6	1.9	2.0	13.1	15.6	n.m.

(n.m. = nicht messbar)

**Beispiel 7 (erfindungsgemäss) und Beispiel 8 (Vergleich)**

5 In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Zusammensetzungen aus verschiedenen Prepolymeren und Aldiminen hergestellt und geprüft. Die dabei eingesetzten Prepolymere und Aldimine sowie die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

10 Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzung des Beispiels 7 (lineares Polyol mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad) eine gegenüber dem nach dem Stand der Technik formulierten Vergleichsbeispiel 8 (konventionelles lineares Polyol) deutlich höhere Zugfestigkeit aufweist, und zwar bei sonst vergleichbaren Eigenschaften.

Tabelle 2

Beispiel	7	8 (Vergleich)
Prepolymer	P3	P4
Polyaldimin	A4	A4
NCO-Gehalt (Gew.-%)	3.61	3.59
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	37	34
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	38	35
Hautbildungszeit (Min.)	32	30
Blasenbildung	keine	keine
Zugfestigkeit (MPa)	11.3	7.2
Bruchdehnung (%)	710	700
E-Modul 0.5–5% (MPa)	26.6	28.8

**Beispiele 9, 12–14 (erfindungsgemäss) und Beispiele 10,11,15,16 (Vergleich)**

5 In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Zusammensetzungen aus verschiedenen Prepolymeren und Aldiminen hergestellt und geprüft. Die dabei eingesetzten Prepolymere und Aldimine sowie die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 9 und 12–14 (Prepolymer auf Basis eines linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, mit Polyaldimin-Mischung der Gesamtfunktionalität >2 ausgehärtet) eine gegenüber den nach dem Stand der Technik formulierten Vergleichsbeispielen 10 und 15 (Prepolymer mit Gesamtfunktionalität >2 auf Basis einer Mischung von linearem und nichtlinearem Polyol, mit Polyaldimin der Gesamtfunktionalität 2 ausgehärtet) niedrigere Viskositäten aufweisen (Bsp. 10 im Vergleich zu Bsp. 9 und Bsp. 15 im Vergleich zu Bsp. 14). Die nach dem Stand der Technik formulierten Vergleichsbeispiele 11 und 16 (Prepolymer mit Gesamtfunktionalität >2 auf Basis einer Mischung von linearem und nichtlinearem Polyol, mit Luftfeuchtigkeit ausgehärtet) weisen im Vergleich zu den anderen Beispielen eine ungenügende Reaktivität (langsame Hautbildungszeit), sowie eine Tendenz zu Blasenbildung auf.

Tabelle 3

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	16
	Vergleich	Vergleich				Vergleich	Vergleich	Vergleich
Prepolymer	P1	P5	P5	P1	P1	P1	P6	P6
Polyalidim(e), Verhältnis (GT/GT)	A2/A5,2/1	A2	—	A2/A5,7/1	A6/A5,7/1	A4/A5,7/1	A2	—
Gesamtfunktionalität Prepolymer	2.0	2.3	2.3	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1
Gesamtfunktionalität Polyalidimine	2.3	2.0	(2.0)	2.1	2.1	2.1	2.0	(2.0)
NCO-Gehalt (Gew.-%)	2.00	2.30	2.30	2.00	2.00	2.00	2.22	2.22
Viskosität vor Lagerung (Pas)	30	87	92	28	25	28	48	49
Viskosität nach Lagerung (Pas)	38	108	105	35	29	32	63	58
Hautbildungszeit (Min.)	24	12	240	23	20	23	15	320
Blasenbildung	keine	keine	einige	keine	keine	keine	keine	viele
Zugfestigkeit (MPa)	2.3	2.6	2.3	4.1	2.8	5.0	3.7	n.m.
Bruchdehnung (%)	270	230	190	620	640	450	400	n.m.
E-Modul 0.5-5% (MPa)	2.4	3.0	5.2	2.0	1.4	9.4	3.0	n.m.

(n.m. = nicht messbar)

**Beispiel 17 (erfindungsgemäss) und Beispiel 18 (Vergleich)**

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Zusammensetzungen aus verschiedenen Prepolymeren und Aldiminen hergestellt und geprüft. Die dabei eingesetzten Prepolymere und Aldimine 5 sowie die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzung des Beispiels 17 (Prepolymer auf Basis eines linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, mit Polyaldimin ausgehärtet) eine sehr niedrige Viskosität, gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Reaktivität 10 (schnelle Hautbildungszeit) aufweist und blasenfrei aushärtet. Demgegenüber weist das nach dem Stand der Technik formulierte Vergleichsbeispiel 18 (Prepolymer auf Basis eines linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, mit Luftfeuchtigkeit ausgehärtet) eine ungenügende Reaktivität und eine Tendenz zu Blasenbildung auf.

15

Tabelle 4

Beispiel	17	18 Vergleich
Prepolymer	P7	P7
Polyaldimin	A4	—
NCO-Gehalt (Gew.-%)	2.12	2.12
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	11	11
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	12	12
Hautbildungszeit (Min.)	37	>600
Blasenbildung	keine	einige
Zugfestigkeit (MPa)	10.2	bleibt klebrig, weich; n.m.
Bruchdehnung (%)	1300	
E-Modul 0.5–5% (MPa)	10.3	

(n.m. = nicht messbar)

**Beispiele 19–20 (erfindungsgemäss) und Beispiel 21 (Vergleich)**

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Zusammensetzungen aus verschiedenen Prepolymeren und Aldiminen hergestellt und geprüft. Die dabei eingesetzten Prepolymere und Aldimine 5 sowie die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 19 bzw. 20 (Prepolymer auf Basis eines langkettigen linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, mit Polyaldimin-Mischung der Gesamtfunktionalität 2 bzw. >2 ausgehärtet) gute mechanische 10 Eigenschaften, eine hohe Reaktivität (kurze Hautbildungszeit) sowie eine blasenfreie Aushärtung aufweisen. Das Beispiel 20 mit einer Polyaldimin-Mischung der Gesamtfunktionalität >2 zeigt gegenüber dem Beispiel 19 eine höhere Zugfestigkeit. Das nach dem Stand der Technik formulierte 15 Vergleichsbeispiel 21 (Prepolymer auf Basis eines langkettigen linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, mit Luftfeuchtigkeit ausgehärtet) zeigt gegenüber den erfindungsgemässen Beispielen 19 und 20 eine ungenügende Reaktivität und eine Tendenz zu Blasenbildung. Die Lagerstabilität der drei Beispiele ist jeweils gut (geringer Anstieg der Viskosität während der Lagerung).

20 Tabelle 5

Beispiel	19	20	21 Vergleich
Prepolymer	P8	P8	P8
Polyaldimin(e), Verhältnis (GT/GT)	A4	A4/A5,7/1	—
NCO-Gehalt (Gew.-%)	0.88	0.88	0.88
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	58	66	60
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	72	82	70
Hautbildungszeit (Min.)	52	48	>600
Blasenbildung	keine	keine	einige
Zugfestigkeit (MPa)	4.2	4.7	bleibt weich, pastös;
Bruchdehnung (%)	>1300	1040	n.m.
E-Modul 0.5–5% (MPa)	2.9	2.4	

(n.m. = nicht messbar)

Tabelle 6

Beispiel	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
	P9	P9	P9	P10	P10	P11	P11	P12	P12	P12
Prepolymer										
Polyalldimine (GT/GT)	A2	A3	A4	—	A2/A5,7/1	—	A2/A5,7/1	—	A2/A5,3/1	—
NCO-Gehalt (Gew. %)	3.70	3.70	3.70	3.70	3.76	3.76	4.53	4.53	5.01	5.01
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	36	35	36	38	43	46	56	58	46	48
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	43	37	40	43	50	51	65	64	55	52
Hautbildungszeit (Min.)	41	51	42	360	45	420	42	360	41	480
Blasenbildung	keine	keine	keine	sehr viele	keine	sehr viele	keine	sehr viele	keine	sehr viele
Zugfestigkeit (MPa)	15.0	14.5	17.0	n.m.	14.1	n.m.	15.6	n.m.	18.4	n.m.
Bruchdehnung (%)	790	770	810	n.m.	500	n.m.	600	n.m.	330	n.m.
E-Modul 0.5-5% (MPa)	5.8	4.1	33.1	n.m.	5.3	n.m.	10.5	n.m.	40.0	n.m.

(n.m. = nicht messbar)

**Beispiele 22–24, 26, 28, 30 (erfindungsgemäss) und Beispiele 25, 27, 29, 31 (Vergleich)**

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Zusammensetzungen aus verschiedenen Prepolymeren und Aldiminen 5 hergestellt und geprüft. Die dabei eingesetzten Prepolymere mit unterschiedlichem Isocyanat-Gehalt und die Aldimine sowie die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen der Beispiele 22–24 bzw. 26, 28 und 30 (Prepolymere auf Basis 10 eines linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad und eines niedrigmolekularen Diols, mit einem Polyaldimin bzw. einer Polyaldimin-Mischung der Gesamtfunktionalität 2 bzw. >2 ausgehärtet) sehr gute 15 mechanische Eigenschaften aufweisen, welche sich durch Variation des Polyaldimins verändern lassen. Die entsprechenden Prepolymere wurden in den nach dem Stand der Technik formulierten Vergleichsbeispielen 25, 27, 29 20 und 31 mit Luftfeuchtigkeit ausgehärtet. Die Vergleichsbeispiele weisen eine sehr viel niedrigere Reaktivität (lange Hautbildungszeit) und eine starke Tendenz zu Blasenbildung auf. Die mechanischen Werte dieser Beispiele lassen sich aufgrund der vielen Blasen nicht sinnvoll messen.

20

**Beispiel 32 (Dichtstoff) (erfindungsgemäss)**

In einem Vakuummischer wurden 30 GT Prepolymer P13, 25 GT 25 Kreide-Pulver Omyacarb® 5 GU (Omya), 20 GT Weichmacher Palatinol® Z (Diisodecylphthalat, BASF), 10 GT PVC-Pulver Solvic® 373 MC (Solvay), 10 GT Verdickungsmittel Crayvallac® super (Cray Valley), 3 GT Xylol, 0.2 GT 30 Stabilisator Irganox® 1010 (Ciba), 0.2 GT Silan Silquest® A-187 (OSi Crompton), 0.1 GT Benzoësäure, 1.1 GT Polyaldimin A1 und 1.6 GT Polyaldimin A7 zu einer knollenfreien, homogenen Paste verarbeitet und diese in luftdichte Kartuschen abgefüllt.

Die Ergebnisse der daran vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

**Beispiel 33 (Dichtstoff) (Vergleich)**

In einem Vakummischer wurden 30 GT Prepolymer P14, 25 GT Kreide-Pulver Omyacarb® 5 GU (Omya), 20 GT Weichmacher Palatinol® Z (Diisodecylphthalat, BASF), 10 GT PVC-Pulver Solvic® 373 MC (Solvay), 10 5 GT Verdickungsmittel Crayvallac® super (Cray Valley), 3 GT Xylol, 0.2 GT Stabilisator Irganox® 1010 (Ciba), 0.2 GT Silan Silquest® A-187 (OSi Crompton), 0.1 GT Benzoesäure und 2.2 GT Polyaldimin A1 zu einer knollenfreien, homogenen Paste verarbeitet und diese in luftdichte Kartuschen abgefüllt.

10 Die Ergebnisse der daran vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Der erfindungsgemäße Dichtstoff des Beispiels 32 (Prepolymer auf Basis eines linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, partiell mit Polyaldimin-Mischung der Gesamtfunktionalität >2 ausgehärtet) weist im 15 Vergleich mit dem nach dem Stand der Technik formulierten Dichtstoff des Vergleichsbeispiels 33 (Prepolymer mit Gesamtfunktionalität >2 auf Basis einer Mischung von linearem und nichtlinearem Polyol, partiell mit Polyaldimin der Gesamtfunktionalität 2 ausgehärtet) eine niedrigere Auspresskraft und einen kürzeren Fadenabriß auf, bedingt durch die niedrigere Viskosität des 20 Prepolymers, bei trockener Oberflächenbeschaffenheit und sonst ähnlichen Werten für die mechanischen Eigenschaften, die Reaktivität und die Lagerstabilität.

**Beispiel 34 (Dichtstoff) (Vergleich)**

25 In einem Vakummischer wurden 30 GT Prepolymer P15, 25 GT Kreide-Pulver Omyacarb® 5 GU (Omya), 20 GT Weichmacher Palatinol® Z (Diisodecylphthalat, BASF), 10 GT PVC-Pulver Solvic® 373 MC (Solvay), 10 GT Verdickungsmittel Crayvallac® super (Cray Valley), 3 GT Xylol, 0.2 GT Stabilisator Irganox® 1010 (Ciba), 0.2 GT Silan Silquest® A-187 (OSi 30 Crompton), 0.1 GT Benzoesäure, 1.1 GT Polyaldimin A1 und 1.6 GT Polyaldimin A7 zu einer knollenfreien, homogenen Paste verarbeitet und diese in luftdichte Kartuschen abgefüllt.

Die Ergebnisse der daran vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Der erfindungsgemäße Dichtstoff des Beispiels 32 (Prepolymer auf Basis eines linearen Polyols mit niedrigem Ungesättigtheitsgrad, partiell mit 5 Polyaldimin-Mischung der Gesamtfunktionalität >2 ausgehärtet) weist im Vergleich mit dem nach dem Stand der Technik formulierten Dichtstoff des Vergleichsbeispiels 34 (Prepolymer auf Basis eines konventionellen linearen Polyols, partiell mit Polyaldimin-Mischung der Gesamtfunktionalität >2 ausgehärtet) deutlich bessere mechanische Eigenschaften und eine trockene 10 Oberflächenbeschaffenheit auf.

Tabelle 7

Beispiel	32	33 Vergleich	34 Vergleich
Oberflächenbeschaffenheit nach Aushärtung	trocken	trocken	klebrig
Hautbildungszeit (Min.)	250	90	135
Durchhärtungsgeschwindigkeit (mm/Tag)	1.8	2.4	2.5
Shore A-Härte	47	44	18
Fadenabriß (mm)	28	40	15
Auspresskraft (N)	443	558	271
Lagerstabilität	i.O.	i.O.	i.O.
Zugfestigkeit (MPa)	2.2	3.0	0.3
Bruchdehnung (%)	880	1080	250
Spannung bei 100% Dehnung (MPa)	0.98	0.81	0.18

**Patentansprüche****1. Zusammensetzung umfassend**

- mindestens ein Polyurethanprepolymer A mit Isocyanatengruppen, hergestellt aus mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polyol A1 und gegebenenfalls mindestens einem Polyol A2, wie nachstehend spezifiziert:

5 A1: Lineares Polyoxyalkylenpolyol mit einem Ungesättigtheitsgrad <0.04 mEq/g;

10

A2: Polyol in einer Menge von 0 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 0 – 20 Gewichts-%, insbesondere 0 – 10 Gewichts-%, bezogen auf die Totalmenge von A1+A2;

und

15

- mindestens ein Polyaldimin B.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol A1 ein Molekulargewicht von 2'000 – 30'000 g/mol, insbesondere 2'000 – 20'000 g/mol aufweist.

20

3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ungesättigungsgrad des Polyols A1 <0.02 mEq/g, insbesondere <0.017 mEq/g beträgt.

25

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol A1 ein mittels DMC-Katalyse hergestelltes Polyol ist.

30 5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol A1 ein Polyoxypropylendiol oder ein EO-endcapped Polyoxypropylendiol ist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol A2 ein Polyoxyalkylenpolyol mit einem Ungesättigkeitsgrad >0.04 mEq/mol ist.

5 7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol A2 ein Polyoxyalkylenpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 – 2000 g/mol ist.

10 8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol A2 ein Polyoxyalkylenpolyol mit einer OH-Funktionalität von grösser als 2 und bis etwa 3 ist.

15 9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol A2 ausgewählt ist aus der Gruppe, die folgendes umfasst: 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylopropan und Glycerin.

20 10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat ein Diisocyanat ist.

25 11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Polyaldimin B zugrunde liegende Aldehyd in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe keine C–H-Gruppierung aufweist.

30 12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanprepolymer A und das Polyaldimin B im Verhältnis von 0.1 – 1.1 Equivalent Aldimin-Gruppierungen pro Equivalent Isocyanatgruppen vorhanden ist.

13. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 12, umfassend einen Schritt der Herstellung eines Polyaldimins durch Umsetzung eines Aldehyds mit einem Amin in an sich bekannter Weise.

5

14. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 12 als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.

15. Anordnung, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine  
10 Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 12 enthält.

16. Artikel, dessen Oberfläche zumindest partiell mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 12 kontaktiert worden ist.

15 17. Verfahren zum Verkleben, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 12 umfasst.

20 18. Verfahren zum Abdichten, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 12 umfasst.

25 19. Verfahren zum Beschichten, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 12 umfasst.

20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 17 – 19, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Aushärtens an der Luft umfasst.

30

21. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 17 – 20, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Schritt des Kontaktierens mit einer wasserhaltigen Komponente oder eine Beimischung derselben umfasst.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 02/14295A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G18/10 C08G18/32 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 136 942 A (BUETIKOFER PIERRE-ANDRE ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 7, line 29 - line 34 examples 7,8,CP3 ---	1-21
Y	EP 0 469 751 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 5 February 1992 (1992-02-05) examples 2,5 ---	1-21
Y	US 6 103 850 A (FISHBACK THOMAS L ET AL) 15 August 2000 (2000-08-15) column 3, line 55 -column 4, line 49; claim 1 column 19, line 4 - line 37 ---	1-21
Y	EP 0 254 177 A (BASF AG) 27 January 1988 (1988-01-27) page 5, line 29 - line 43; claims 1,2 ---	1-21

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

2 April 2003

Date of mailing of the International search report

15/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheuer, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.  
PCT/EP 02/14295

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6136942	A	24-10-2000	EP JP	0947529 A1 11322893 A		06-10-1999 26-11-1999
EP 0469751	A	05-02-1992	DE DE EP JP JP JP JP JP KR US	69109762 D1 69109762 T2 0469751 A1 3107412 B2 4226522 A 3207216 B2 4279620 A 9706961 B1 5087661 A		22-06-1995 21-12-1995 05-02-1992 06-11-2000 17-08-1992 10-09-2001 05-10-1992 01-05-1997 11-02-1992
US 6103850	A	15-08-2000	AT CA DE DE EP ES	168703 T 2193251 A1 69600456 D1 69600456 T2 0781791 A1 2119541 T3		15-08-1998 30-06-1997 27-08-1998 19-11-1998 02-07-1997 01-10-1998
EP 0254177	A	27-01-1988	DE EP US	3624924 A1 0254177 A2 4853454 A		28-01-1988 27-01-1988 01-08-1989

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 02/14295

A. KLASSEFIZIERTER ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G18/10 C08G18/32 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 136 942 A (BUETIKOFER PIERRE-ANDRE ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Spalte 7, Zeile 29 - Zeile 34 Beispiele 7,8,CP3	1-21
Y	EP 0 469 751 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 5. Februar 1992 (1992-02-05) Beispiele 2,5	1-21
Y	US 6 103 850 A (FISHBACK THOMAS L ET AL) 15. August 2000 (2000-08-15) Spalte 3, Zeile 55 -Spalte 4, Zeile 49; Anspruch 1 Spalte 19, Zeile 4 - Zeile 37	1-21
	-/-	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteilhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
2. April 2003	15/04/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Palenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Befoligmächtiger Bediensteter Scheuer, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 02/14295

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 254 177 A (BASF AG) 27. Januar 1988 (1988-01-27) Seite 5, Zeile 29 – Zeile 43; Ansprüche 1,2 -----	1-21

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 02/14295

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6136942	A	24-10-2000	EP JP	0947529 A1 11322893 A		06-10-1999 26-11-1999
EP 0469751	A	05-02-1992	DE DE EP JP JP JP JP KR US	69109762 D1 69109762 T2 0469751 A1 3107412 B2 4226522 A 3207216 B2 4279620 A 9706961 B1 5087661 A		22-06-1995 21-12-1995 05-02-1992 06-11-2000 17-08-1992 10-09-2001 05-10-1992 01-05-1997 11-02-1992
US 6103850	A	15-08-2000	AT CA DE DE EP ES	168703 T 2193251 A1 69600456 D1 69600456 T2 0781791 A1 2119541 T3		15-08-1998 30-06-1997 27-08-1998 19-11-1998 02-07-1997 01-10-1998
EP 0254177	A	27-01-1988	DE EP US	3624924 A1 0254177 A2 4853454 A		28-01-1988 27-01-1988 01-08-1989